



TITLE:

含浸紙に関する研究I

AUTHOR(S):

木村, 良次

CITATION:

木村, 良次. 含浸紙に関する研究I. 木材研究 : 京都大学木材研究所報告
1966, 38: 64-71

ISSUE DATE:

1966-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52996>

RIGHT:

含 浸 紙 に 関 す る 研 究 I

木 村 良 次*

Yoshitugu KIMURA*: Studies on Saturated Papers I

緒 言

含浸紙には樹脂を含浸して、従来の紙の品質、外観を改良する事を目的とするものと、紙の用途以外の目的に製品を利用するものとの2種類がある。

後者の場合、紙を樹脂含浸のベースとして使用するものであるが、加工に使用する樹脂の種類、品質が重要な因子である事はもちろん、ベースとして使用する紙も、特殊の目的に合致するように、原料、製造方法、製造工程に特別の工夫を必要とされるものが多い。

さて樹脂含浸紙の一つとしてまず蓄電池用の紙製セパレーターに関する研究の一部を報告しようと思う。

蓄電池用紙製セパレーターについて

(1) 前 言

蓄電池用セパレーター、すなわちバッテリーセパレーターは古くは特殊処理を施した木材が使用されたが、品質の均一性を欠き、製造工程が複雑で能率的でなかつたため、逐次紙製のセパレーターに代換され、今や殆んどその姿を消している。

また、無機繊維、合成繊維を利用したもの、あるいは天然ゴム、合成ゴム、合成樹脂等を使用したものも存在するが、コストの点で紙製セパレーターに優るものはない現状で、なお当分の間は紙製セパレーターがその王座を占める事になる。

現在の紙製セパレーターは特殊の多孔性原紙にフェノール樹脂を含浸、硬化せしめたものであるが、蓄電池セパレーターとして要求される性質は必ずしも容易なものでない。すなわち(1) 稀硫酸中に浸漬されるため、酸に対する抵抗性を持たねばならず、また(2) 硫酸液が自由にセパレーターを通過するに充分な多孔性を必要とするに拘わらず、肉眼的な小孔すなわちピンホールがあつてはならない。(3) セパレーター原紙が均質で地合が良好であらねばならない。(4) 耐水性であつて可成りの機械的強度を存しながら、或程度の折り曲げが可能であらねばならない。(5) 耐酸化性を必要とし、長時間の使用に耐えねばならない。(6) その上、コストも安く、生産性が高く、品質が均一である事を必要とされる。

以上の諸条件を満たすためにはまず含浸用の樹脂の性質が問題となる。

(2) 含浸用樹脂について

含浸用樹脂としてはその加工性並びにコスト並びに品質面より水溶性フェノール樹脂が使用

* 木材化学研究部門 (Division of Wood Chemistry)

されている。

セパレーター製造用の水溶性フェノール樹脂の品質については、原紙への樹脂浸透の難易、乾燥および硬化の工程における樹脂の表面への移動現象（この現象はマイグレーション, migration と呼ばれ、樹脂含浸の際の一般的現象であり、乾燥工程中に内部の樹脂が加熱箇所への移動を起し、従つて紙層の表面に樹脂が多く、内部が樹脂の含有率が少なくなり、層状剥離等の原因となる）、並びに樹脂液中の潜在有効成分の損失等と深い関係を有する故、樹脂製造の条件中、反応時間のおよぼす影響が最も重要であるように思われる。

したがつて樹脂製造の際の反応時間の影響について実験を行なつたその結果を Table 1 に示した。Table 1 に見られる如く、得られた樹脂溶液中の固形分、および比粘度は反応時間の

Table 1. 樹脂製造の反応時間と性質

記 号	フェノール mol	ホルムアル デヒド mol	反 応 時 間 min	固 形 分 %	比 粘 度	水混濁度 ml	酸混濁度 ml	中 和 度 ml
a	1	1.2	10	51.5	1.34	∞	45.6	—
b	"	"	20	52.7	1.41	∞	25.0	7.3
c	"	"	30	50.5	1.42	137.4	11.8	7.4
d	"	"	45	53.9	1.53	85.4	6.2	7.6
e	"	"	60	55.0	1.71	54.0	3.7	7.6

触媒：NaOH 3g/ml フェノール 反応温度：90～93℃

水混濁度、酸混濁度、中和度：試料樹脂溶液 20ml.

増加と共に増加し、反対に水および酸混濁度は減少している。中和度は触媒量が一定なので変化しない。

次に針葉樹クラフトパルプ（NUKP）をマーセル化し、更に僅かに加水分解して得た特殊パルプより抄造した原紙を用い、樹脂含浸を行ない、セパレーターを作成した。

樹脂含浸には上記反応時間の異なる 5 種の樹脂を一定の固形分となる如くしたものを用い、また絞り率を 2.5 および 2.0 になる如く 1 対の ゴム製プレスロールを通過せしめることによつて、含浸紙より過剰の樹脂液を搾出した。

含浸紙を 80～90℃ にて 30 分間乾燥し、次いで 180℃ にて 3 分間加熱して樹脂を硬化せしめた。このようなセパレーター作成過程における重量、その他の変化を Table 2a, および 2b に示す。

フェノールとホルマリンの反応時間の延長は、原紙に対する樹脂附着率を少し増加させた。また極端に反応時間の短い場合は、セパレーターの引張強度が低い事が示された。厚さの膨脹、透気度の変化等には反応時間の影響は殆んど認められなかつた。

セパレーターの樹脂含有率は、樹脂含浸における絞り率によつて変動するが、セパレーターの引張強度は本実験範囲内では大なる影響を認めなかつた。

樹脂含浸によつて透気度が原紙の値よりも多少増加するか、あるいは反対に減少しているが、これは水溶性フェノール樹脂の含浸によつて紙層が膨潤し、硬化後も、その膨潤状態を保持するためであろうと思われる。

以上の諸結果より、樹脂含浸に際しては、不均一、あるいは浸透速度の極端な低下等を起さ

Table 2a. 樹脂加工による重量および強度の変化

記 号	原紙坪量 g/m ²	重量の増加 (原紙に対し)			セパレーター重量 g/m ²	樹脂含有率 %	引 張 強 度 の 変 化		
		含 浸 後 %	乾 燥 後 %	硬 化 後 (樹脂附着率) %			原 紙 kg/mm ²	セパレーター kg/mm ²	増 加 率 %
Aa ₁	384	151	53	46	559	31	0.26	0.92	350
Ab ₁	361	150	60	48	536	33	0.29	0.98	340
Ac ₁	391	153	57	47	574	32	0.26	1.01	390
Ad ₁	399	151	65	47	588	32	0.28	1.03	370
Ae ₁	379	150	57	50	568	33	0.26	1.03	390
Aa ₂	376	90	33	25	471	20	0.26	0.82	310
Ab ₂	367	100	35	27	465	21	0.28	0.97	350
Ac ₂	391	100	38	27	494	21	0.27	0.98	360
Ad ₂	384	100	40	30	500	23	0.28	1.08	380
Ae ₂	379	100	38	29	488	22	0.27	1.00	370

Aa₁...Ae₁: 絞り率 2.5

Aa₂...Ae₂: 絞り率 2.0

Table 2b. 樹脂加工による厚さおよび透気度の変化

記 号	厚 さ の 変 化				透気度の変化 (ガーレー透気度)		
	原 紙 mm	乾 燥 後 %	硬 化 後 %	セパレーター mm	原 紙 sec/300ml	セパレーター sec/300ml	増 減 sec/300ml
Aa ₁	0.753	26	26	0.947	5.9	6.7	+0.8
Ab ₁	0.750	26	25	0.937	6.8	6.4	-0.4
Ac ₁	0.753	26	26	0.947	6.7	6.5	-0.2
Ad ₁	0.750	26	25	0.937	6.2	6.7	+0.5
Ae ₁	0.750	27	27	0.950	5.8	6.5	+0.7
Aa ₂	0.750	20	14	0.857	5.8	6.9	+1.1
Ab ₂	0.757	18	15	0.867	5.7	7.9	+2.2
Ac ₂	0.750	19	15	0.860	6.3	7.1	+0.8
Ad ₂	0.750	19	14	0.857	6.1	8.3	+2.2
Ae ₂	0.747	19	14	0.850	5.8	8.4	+2.6

ない限り、樹脂成分の損失、乾燥における樹脂移動等の点より考えて、フェノールホルムアルデヒド樹脂の縮合は比較的進んだ状態の方が好ましいと推論される。

(3) 原紙の性質について

紙の多孔性の諸因子については既に“木材研究”誌上¹⁾²⁾³⁾に報告したが、セパレーター原紙として必要な性質は、多孔性、地合の良さ、或程度の引張強度、耐屈曲性(柔軟性)等であるが、本実験においては、NUKP(針葉樹クラフト末晒パルプ)をマーセル化したもの(MK)、更にそれを稀酸にて加水分解したもの(MHK)、および、漂白リンターパルプ(L)の3種の原料パルプを用いて抄造した原紙をベースとし、これにフェノール樹脂を含浸して作成したセパレーターの性質を比較検討した。

Table 3 に原紙の原料配合比並びに含浸用樹脂の性質を示した。

Table 3. セパレーター用原紙および含浸用フェノール樹脂の性質

記 号	セパレーター用原紙					含浸用フェノール樹脂			
	原料パルプ	配 合 比 %	叩 解 度 S-R, ml	沈降容積 cm ³ /3g	地 合	固形分 %	比粘度	酸混濁度 %	pH
Bf	MHK	100	895	310	やや良	53	1.38	168	酸 性
Cg	MHK + L	80+20	865	655	良	27	—	—	アルカリ性
Ch	"	"	865	650	良	55	1.41	137	"
Ci	"	"	870	630	やや良	55	1.37	132	酸 性
Cf	"	"	870	650	やや良	53	1.38	168	"
Df	MK + L	60+40	865	755	やや不良	53	1.38	168	"

配合パルプの沈降容積の測定値から、(MHK), が最も繊維短小であり、(MK+L), が最も嵩高な多孔性紙を与える事が予想される。

しかし (MK+L) は低密度の紙を与えるが、地合が余り良好でない。

含浸用樹脂はフェノール/ホルムアルデヒド=1/1.2 (mol 比), 触媒は NaOH=3g/mol フェノール, 反応温度 90°C にて20分間縮合せしめたものである。反応終了後, 稀酸によつて, それぞれ弱アルカリ性, および弱酸法に調節して使用した。

樹脂含浸は約55%の固形分を含む樹脂水溶液を用い, 特に Cg は樹脂を稀釈して普通濃度の約 1/2 の濃度にて行なつた。

絞り率は約 2.5 とし, 乾燥は 75°C にて15分間, 硬化は 180°C にて 3 分間行なつた。製造過程における重量, その他の変化およびセパレーターの性質を Table 4 に示す。

Table 4a. 樹脂加工による重量および厚さの変化

記 号	原紙坪量 g/m ²	重量の増加 (原紙に対し)				セパレーター重量 g/m ²	樹脂含有率 %	厚 さ の 増 加		
		含 浸 後 %	乾 燥 後 %	硬 化 後 (樹脂附着率) %				原 紙 mm	セパレーター mm	膨 張 率 %
Bf	292	150	70	53	446	35		0.749	0.782	4
Cg	292	150	48	20	349	16		0.735	0.795	8
Ch	289	150	78	51	433	33		0.731	0.815	11
Ci	280	150	80	52	424	34		0.687	0.791	15
Cf	259	150	73	50	390	34		0.652	0.755	16
Df	249	149	70	49	371	33		0.716	0.789	10

Table 4b. 樹脂加工による透気度, 引張強度の変化および電気抵抗

記 号	透 気 度 の 変 化			引 張 強 度 の 変 化			電 気 抵 抗		耐酸化 時 間 hrs.
	原 紙 sec/300ml	セパレーター sec/300ml	差 sec/300ml	原 紙 kg/mm ²	セパレーター kg/mm ²	増 加 率 %	浸漬 1hr 後 Ω/dm ²	浸漬 3hrs 後 Ω/dm ²	
Bf	2.0	2.6	+0.6	0.17	1.05	518	0.0065	0.0060	—
Cg	3.4	3.3	-0.1	0.58	0.61	5	0.0040	0.0043	37
Ch	3.4	4.2	+0.8	0.58	0.94	62	0.0058	0.0054	58
Ci	3.2	4.7	+1.5	0.58	1.02	76	0.0033	0.0031	—
Cf	3.2	4.2	+1.0	0.62	0.97	56	0.0045	0.0035	103
Df	1.3	1.9	+0.6	0.53	1.10	108	0.0029	0.0029	33

絞り率が一定の場合、セパレーターの樹脂含有率は原紙の種類によつて殆んど影響を受けない。しかし厚さの膨脹は厚紙によつて異なり、(MHK)を原料とするものは少し膨脹するに過ぎず、(MHK+L)からなるシートは最も厚さの増加率が大きであつた。

透気性については Df が最良であり、次いで Bf が緻密性にもかかわらず比較的良好であるが、電気抵抗について Df の最良性は変わらず、Bf は最も不適当な値を示している。

したがつて (MHK) のみから成る Bf は、空気の透過性は 大であるが、蓄電池用硫酸の通過には抵抗を示す事がわかつた。1/2の濃度の樹脂を使用した Cy は、セパレーターの樹脂含有率も約 1/2 であるが、厚さ、引張強度の増加率は小である。かつ透気度は殆んど変らない事を示している。

電気抵抗については含浸樹脂の pH が大きな影響をおよぼすようであり、同一原料より造つた原紙を用いても、アルカリ性の樹脂を含浸した場合の方が、電気抵抗が大きいという傾向が認められる。そのために樹脂含有率の少くない Cy が約 2 倍の樹脂含有率を持つ Ci あるいは Cf より、電気抵抗が大きいという現象が生じたものと思われる。

セパレーターの耐用時間の指針となる耐酸化時間には、樹脂含有率はもちろん、原紙の地合が著しい影響を与えるようである。

耐酸化時間の測定方法から考えても、紙層の薄い部分の消耗が著しい事は当然で、原紙の地合の均一なる事は、セパレーターにとつて最も必要な性質の一つと考えられる。

なお実用的に電気抵抗は 0.003 以下が要望されている。また耐酸化時間は大なる程良い理であるが、少なくとも 50 時間以上が要望されている様子である。

(4) 樹脂加工について

バルプセパレーター製造のための樹脂加工においては、樹脂含浸→乾燥→硬化の 3 工程を経過する。樹脂含浸の工程においてはセパレーター中の樹脂含有率は大体絞り率、樹脂濃度によつて定まる。絞り率を一定とした場合には樹脂濃度が支配的因子となる。

したがつてこの濃度の影響を検討するために実験を行なつた。

使用した原紙は部分マーセル化クラフトパルプとリンターパルプを 6 : 4 の割合で混合した紙料を中間試験用長網抄紙機で抄造したセパレーター用原紙 (記号 E および F) である。

含浸用樹脂はフェノールとホルムアルデヒドのモル比 1 : 1.2、触媒としてフェノール 1mol 当り NaOH 3g, 90°C にて 20 分間反応せしめたもの (記号 j ~ m), および 同一条件で 35 分間反応せしめたもの (記号 n ~ p) である。

後者の樹脂水溶液の比粘度は 1.57, 酸混濁度は 15.9ml, 中和度 5.1ml, であり、また稀釈して固形分濃度 47, 41, 34% にした水溶液の比粘度はそれぞれ 1.40, 1.33, 1.24 であつた。

樹脂含浸における絞り率は 2.5 ~ 2.9 で、2.5 を標準としたが、粘度の高いものは 2.9 とした。乾燥は 85°C にて 20 分間、硬化は 180°C にて 3 分間熱圧する事によつて行なわしめた。Table 5a に樹脂液濃度と樹脂附着率および厚さの増減状態等を示した。Ej₁ ~ Em₁ の試料は熱圧において厚さの規制をせず自由に膨張せしめたものである。

Ej₂ ~ Em₂ はほぼ原紙と同一厚さになるように圧縮規制し、Em₃ ~ Em₃ は相当紙層が圧縮された状態にて硬化せしめたものである。Fn ~ Fp は常用セパレーターの厚さ 0.8mm になるごとく圧縮規制し、表面の平滑性と均一な厚さが得られるようにした所の最も標準的な条件であ

る。

自由膨張状態における厚さ増加率は、樹脂の附着率によつて変化するのが当然であるが、この実験範囲ではその影響は著しくない。あの程度の樹脂附着率（約40%）以上になると、厚さ

Table 5a 含浸用樹脂濃度と樹脂附着率および厚さの変化との関係

記号	樹脂濃度 %	原紙坪量 g/m ²	重量の増加			セパレーター重量 g/m ²	樹脂含有率 %	厚さの変化		
			含浸後 %	乾燥後 %	硬化後 (樹脂附着率) %			原紙 mm	セパレーター mm	増減率 %
Ej ₁	55	278	150	75	53	423	34	0.776	0.961	+24
Ek ₁	45	"	150	65	43	400	30	0.776	0.969	+25
El ₁	35	"	148	45	31	362	23	0.775	0.929	+20
Em ₁	25	"	150	33	23	339	18	0.775	0.931	+20
Ej ₂	55	277	151	73	49	409	32	0.774	0.768	-1
Ek ₂	45	"	150	65	42	392	29	0.778	0.768	-1
El ₂	35	"	150	43	29	356	22	0.775	0.754	-3
Em ₂	25	"	149	33	23	342	19	0.776	0.765	-1
Ek ₃	45	278	149	65	44	402	31	0.778	0.640	-18
El ₃	32	"	148	43	31	364	24	0.777	0.640	-18
Em ₃	25	"	150	33	24	344	19	0.775	0.641	-17
Fn	47	228	190	99	62	375	39	0.651	0.764	+17
F ₀	41	"	188	86	54	351	35	0.683	0.792	+16
Fp	34	"	191	73	49	340	33	0.684	0.795	+16

Table 5b. 含浸用樹脂濃度と透気性、強度および電気抵抗との関係

記号	透気度の変化			引張強度の増加						電気抵抗		
	原紙 sec/ 300ml	セパレーター sec/ 300ml	増減率 %	原紙		セパレーター		増加率		1時間 Ω/dm ²	3時間 Ω/dm ²	耐酸 時間 hrs.
				タテ kg/mm ²	ヨコ kg/mm ²	タテ kg/mm ²	ヨコ kg/mm ²	タテ %	ヨコ %			
Ej ₁	1.38	1.44	+6	0.48	0.27	1.65	1.06	240	290	0.0022	0.0020	—
Ek ₁	"	1.47	+4	"	"	1.46	0.84	200	210	0.0019	0.0017	—
El ₁	"	1.35	-2	"	"	0.96	0.54	100	100	0.0018	0.0016	—
Em ₁	"	1.34	-3	"	"	0.75	0.46	55	70	0.0014	0.0012	—
Ej ₂	1.38	2.45	+78	0.48	0.27	2.14	1.30	350	380	0.0032	0.0029	58
Ek ₂	"	2.43	+76	"	"	1.93	1.02	300	280	0.0029	0.0027	47
El ₂	"	1.95	+41	"	"	1.27	0.74	170	170	0.0023	0.0023	53
Em ₂	"	1.80	+30	"	"	0.97	0.60	100	120	0.0020	0.0018	—
Ek ₃	1.92	4.97	+159	0.49	0.29	2.97	1.74	510	500	0.0040	0.0040	—
El ₃	"	4.18	+118	"	"	1.92	1.15	290	300	0.0033	0.0031	—
Em ₃	"	3.93	+105	"	"	1.36	0.82	180	180	0.0031	0.0028	—
Fn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0026	—	—
F ₀	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0024	—	—
Fp	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0022	—	—

の増大はほぼ平衡に達する傾向が認められた。

含浸用樹脂液の濃度と、原料に対する樹脂附着率は、同一紋り率においては直線的關係を有する。

なお Table 5b は同じ実験における樹脂濃度と透気性、強度、電気抵抗との關係を表示したものである。

Table 5a, および Table 5b, より判る如く、樹脂附着率と引張強度との間には直線的關係が成立する。

また樹脂附着率と電気抵抗との間にもほぼ直線的關係が認められた。

また透気度増加率と電気抵抗との間にも直線的關係が成立する事が認められた。

したがって透気度の増加率を測定する事によつてセパレーターの電気抵抗を予測する事が可能であると思われる。

(5) セパレーターの耐久性（耐酸性、または耐酸化性）について

セパレーターに要求される性質の内、今一つの重要な性質は、使用中電氣的腐蝕によつて絶縁性の劣化するまでの可使用時間の大きさである。この性質を耐酸化性、耐酸性、あるいは耐久性等といわれているが、測定方法は従来の木製セパレーターの場合と同様な方法によつてゐるが、その試験には長時間を必要とするため、代用的方法として化学的耐酸性試験を行なつた。化学的試験方法には硫酸液中に酸化剤を溶解したものを使用する事が普通であるが、本実験は規定濃度の硫酸による煮沸試験を行なつた。すなわち比重 1.20 の硫酸液中に 30分～32 時間煮沸した試料の引張強度の減少率、ならびに重量の減少率を測定して耐酸化度の目安とした。

Table 6. 樹脂附着率がセパレーターの耐酸性におよぼす影響

記 号	原 紙 坪 量 g/m ²	樹 脂 濃 度 %	セパレーター重量 g/m ²	樹 脂 附 着 率 %	樹 脂 含 有 率 %
Gq	241	60	412	71	42
Gr	"	50	363	51	34
Gs	"	40	337	40	29
Gt	"	30	318	32	24
Gu	"	20	304	26	21
Gv	"	10	279	16	14

記号	引 張 強 度 の 減 少 率, %								重 量 の 減 少 率, %							
	無処理*	0.5hr	1hr	2hrs	4hrs	8hrs	16hrs	32hrs	無処理**	0.5hr	1hr	2hrs	4hrs	8hrs	16hrs	32hrs
Gq	19.45	53	57	59	61	64	66	69	0.51	1.5	10	12	10	11	19	27
Gr	16.57	55	58	60	62	65	67	69	0.44	0	8	12	10	12	23	29
Gs	10.60	58	60	62	63	66	71	71	0.42	1	10	12	14	18	25	30
Gt	6.87	64	75	75	77	79	80	87	0.40	1	15	14	13	15	26	32
Gu	6.30	76	81	81	82	87	86	93	0.39	0	13	15	17	22	30	42
Gv	5.80	—	崩壊	—	—	—	—	—	0.35	1.7	20	29	29	58	77	87

* 単位 kg/15mm, ** 単位 g/7.5cm²

試験結果は Table 6 に示した。

煮沸時間と共に引張強度は減少するが，樹脂含有率の小さい程，分解される度合が大であるが，約30%以上の含有率となると強度減少の度合が少なくなる。

また分解の初期において強度減少の著しい事が認められた。

重量減少率と煮沸時間の関係は，強度減少率と煮沸時間の関係程明瞭ではない。

電氣的酸化試験の場合，紙層の最も薄弱な個所の耐酸化性によつて測定値が決定される性質のものであるが，かかる観点より，煮沸試験においては強度減少率測定の方が，重量減少率測定よりも，より合理的であると思われる。

文 献

- 1) 木村良次，寺谷文之，木材研究，No. 16, 70 (1954).
- 2) 木村良次，寺谷文之，木材研究，No. 17, 9 (1957).
- 3) 木村良次，寺谷文之，木材研究，No. 19, 1 (1958).